

低温低圧環境下における触媒反応による 有機分子の生成実験

木村 勇気^{1)*}, 佐藤 理佳子¹⁾, 土山 明^{2,3)}, 為則 雄祐⁴⁾, 羽馬 哲也¹⁾,
日高 宏¹⁾, 渡部 直樹¹⁾, 香内 晃¹⁾, 永原 裕子⁵⁾

2019 年 11 月 13 日受付, 2019 年 11 月 22 日受理

現在の太陽系に見られる有機分子の多様性は、星間分子雲から原始太陽系星雲、小惑星、惑星へと進化する中で段階的に豊かになっていったと考えられる。本研究では、この段階の中で最も実験的研究の少ない原始太陽系星雲を想定した有機物生成に注目し、最も豊富に存在する水素や一酸化炭素から、どの程度効率的に複雑な分子が生成し得るのか、という化学進化の初期過程を調べる実験を行った。実際の環境を意識した低温 (50-750 K)、低圧 (10^1 - 10^3 Pa) で、非晶質マグネシウムケイ酸塩や鉄を基板として触媒反応実験を行った所、反応効率には温度依存性があり、事前の予想通り 750 K で最も効率よく反応が進んだ。一方、効率は低いながらも、50-200 K の低温でも触媒反応による分子進化が進むことが分かった。

Formation experiments of organic molecules by catalytic reactions in low-temperature and low-pressure environments

Yuki Kimura¹, Rikako Sato¹, Akira Tsuchiyama^{2,3}, Yusuke Tamenori⁴, Tetsuya Hama¹,
Hiroshi Hidaka¹, Naoki Watanabe¹, Akira Kouchi¹ and Hiroko Nagahara⁵

The diversity of organic molecules in our Solar System at present is a result of its chemical evolution in each stage from an interstellar molecular cloud to a solar nebula, asteroids, and planets. In this study, we investigated the formation efficiency of complex molecules from the abundant hydrogen and carbon monoxide molecules that are a part of the physical evolution of molecular clouds into the beginning of solar nebulae. We conducted a catalytic reaction experiment using realistic substrates, such as amorphous magnesium silicate and iron, at low temperatures (50-750 K) and low pressures (10^1 - 10^3 Pa) in consideration of the actual environment. We found that the reaction efficiency depended on temperature and reached its highest point at 750 K, as expected. However, it was also found that the molecular evolution by catalytic reaction proceeded even at low temperatures in the range of 50-200 K.

キーワード：ダスト、フィッシャー・トロプシュ型反応、室内実験、分子進化
dust, Fischer-Tropsch type reaction, laboratory experiment, chemical evolution

*連絡先

木村 勇気
北海道大学低温科学研究所
〒060-0819 北海道札幌市北区北 19 条西 8 丁目
e-mail: ykimura@lowtem.hokudai.ac.jp
1) 北海道大学低温科学研究所
Institute of Low Temperature Science, Hokkaido
University, Sapporo, Japan
2) 立命館大学総合科学技術研究機構
Research Organization of Science and Technology,
Ritsumeikan University, Kusatsu, Japan

3) 中国科学院广州地球化学研究所
Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of
Sciences, Guangzhou, China
4) 公益財団法人高輝度光科学研究センター 分光・イ
メージング推進室
Japan Synchrotron Radiation Research Institute/SPring-8
Spectroscopy and Imaging division, Sayo, Japan
5) 東京工業大学 地球生命研究所
Earth-Life Science Institute, Tokyo Institute of
Technology, Tokyo, Japan

1. はじめに

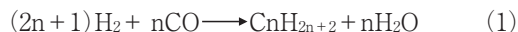
太陽系の惑星は、星間分子雲、原始太陽系星雲、小惑星、惑星と進化し、それぞれの段階で多様な有機物が生成したと考えられる。分子雲における表面原子反応や光化学反応による有機分子生成は実験的研究が行われている。隕石母天体である小惑星内部を想定した有機物生成実験も行われ、さらに隕石中の有機物の分析は古くから行われている。しかし、星間分子雲と小惑星をつなぐ原始太陽系星雲を想定した有機物生成に関する研究はほとんど行われておらず、依然として謎のままである。そこで我々は、原始太陽系星雲で起こりうる触媒反応による有機分子生成に着目した。

分子雲は、低温（ $\sim 10\text{K}$ ）、低密度（ $10^2\text{--}10^3\text{ cm}^{-3}$ ）の環境で、気相中の原子や分子の密度は小さく、それらが気相中で互いに衝突する頻度は極めて小さい。その代わり、原子、分子は低温のダスト上に凍り付き、表面拡散の後に会合することで反応し、比較的小さな分子（ H_2 , H_2O , CO_2 , NH_3 , H_2CO , CH_3OH など）が生成する（Watanabe and Kouchi, 2008; Hama and Watanabe, 2013）。これらの分子からなる氷に紫外線が照射されることで、アミノ酸（Muñoz Caro et al., 2002; Bernstein et al., 2002）、糖（de Marcellus et al., 2015; Meinert et al., 2016）、核酸塩基（Oba et al., 2019）などの分子量の大きな分子も生成される。

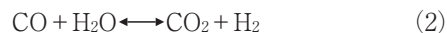
原始太陽系星雲まで進化が進むと、その温度は $100\text{--}500\text{ K}$ 以上にもなり、密度も分子雲に比べて 10 桁程度も大きな環境になる。それでも、分子量の大きな有機分子は、揮発性も数密度も低いので気相中の反応でより大きな分子へと進化する効率は極めて低い。そのため、ここでも分子雲と同様にダスト表面での反応が主役になると考えられる。分子雲と異なるのは、温度が高いために、水や一酸化炭素などの氷は昇華して、反応はケイ酸塩や鉄などの無機化合物の表面上で進む点にある。このような無機化合物のダスト表面では触媒効果が期待されるため、活性化エネルギーが高く気相では反応の進まない系においても、分子生成反応が進む可能性がある。

有機化合物の骨格となる炭化水素分子の生成過程として最もよく知られているのはフィッシャー・トロプシュ（Fischer-Tropsch）型の触媒反応（FT 反応）である（式 1）。この反応では、水素と一酸化炭素から水と炭化水素分子が形成する。最も小さい分子は $n=1$ のメタン（ CH_4 ）である。反応が進むにつれ、徐々に大きな分子へと成長していくと考えられる。圧力が高い時には長い炭素鎖分子へと成長し、低い圧力では、メタンが生成され

やすいことが報告されている（van Dijk, 2001）。



この反応には水性ガスシフト（water gas shift）反応（式 2）という付随反応があることが知られている。



FT 反応と水性ガスシフト反応の効率は、基板、温度、圧力などの条件で決まる。また、両者とも発熱反応である。水性ガスシフト反応の平衡位置は、低温だと右側に、高温だと左側に動く。FT 型反応は、燃料を合成するために積極的に利用されており、世界の燃料の 2% を賄っている。この時、水性ガスシフト反応の効率が低いという理由で、触媒としてコバルトが用いられている（Anderson, 1984; Chaumette et al., 1995）。工業的には、効率よく燃料合成を行うために、高温（ $500\text{--}700\text{ K}$ ）、高圧（ $10^5\text{--}10^6\text{ Pa}$; $10^{19}\text{--}10^{20}\text{ cm}^{-3}$ ）で、 $\text{H}_2/\text{CO}=2$ の組成比の条件が設定されており（van der Laan and Beenacker, 1999）、低温、低圧条件において定量的な反応効率を調べる研究は進んでいない。

この触媒反応過程は単純ではなく、最もシンプルで歴史のある FT 反応においても、例えば、competition model, carbide model, slow activation model などが提案されており（Smit and Weckhuysen, 2008）、素過程は理解されていない（Navarro et al., 2016）。コバルト上での FT 反応のメカニズムとして、コバルト結晶表面上のステップでの炭化水素鎖の成長や（Geerlings et al., 1990; Beitel et al., 1997; Oosterbeek, 2007）、 CH_2 をモノマーとした炭化水素鎖への付加反応（Schulz, 1935; Flory, 1936; Friedel and Anderson, 1950）、結晶表面のテラス上でのアルキル基（ $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$ ）の蓄積（Anderson et al., 1952; Schulz, 2003）などが提案されているが、決定的なモデルの構築には至っていない。素過程が分かっていないために、工業的に行われている触媒反応プロセスの結果や高温高圧条件の結果を元に原始太陽系星雲内での生成プロセスに演繹することはできない。

原始太陽系星雲内でのプロセスを意識して行われた過去の実験では、窒素を加えた系において、メタン、エタン（ C_2H_6 ）、ベンゼン（ C_6H_6 ）、トルエン（ C_7H_8 ）、アセトン（ $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ）、メチルアミン（ CH_3NH_2 ）、アセトニトリル（ CH_3CN ）などの生成が報告されている（Hill and Nuth, 2003）。しかし、この先行研究では、原始太陽系星雲内の環境に比べて、高温高圧の条件（ ~ 1 気圧, $600\text{--}800\text{ K}$ ）で実験を行い、例えば、1 気圧 1 週間の実験が原始太陽系星雲の 200 年に対応すると外挿している（Nuth et al.,

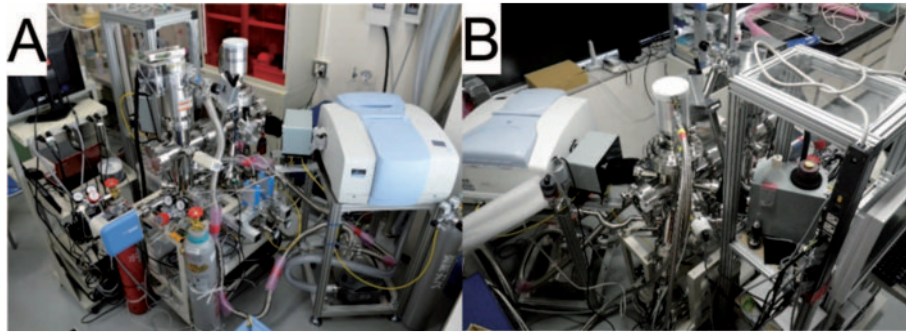


図1: 本研究で立ち上げた, 原始太陽系星雲条件で表面反応実験が可能な装置. 反応部 (A 中央右側) と分析部 (A 中央左側) から成る. A の右端に見られるのがフーリエ変換型赤外分光高度計. B: A の反対側から撮影した写真. 中央に見られるのが反応部で, 上から冷凍機が取り付けられている.

2010). そこで我々は, 原始太陽系星雲の環境を意識して, 現実的な系 (温度 50–750 K, 圧力 10^1 – 10^3 Pa) で触媒反応効率を調べることでできる装置を新たに立ち上げ, かつ, 原始太陽系星雲内に存在するダストを想定した反応基板 (非晶質ケイ酸塩, 鉄, ニッケル, 鉄ニッケル合金) を用いて実験を行い, 触媒反応効率を調べることで, 分子雲内で検出されているシンプルな分子と, 隕石中に見つかっている多様な分子とのギャップが原始太陽系星雲内でどの程度埋まるのかを調べるために実験を始めた. ここでは, その初期結果をまとめる.

2. 実験装置

原始太陽系星雲初期に存在していたダストは, 水素と一酸化炭素のガスが, 式 (1) に示す反応を中心に有機分子を形成する際に触媒としての役割を果たすことで, 有機分子を供給したと考えられる. ここで, 温度と圧力をパラメーターとして, どの様なダストが, どの程度 FT 反応を促進するのかを, 定量的に明らかにすることを目的として装置の仕様を決定し, 新たに立ち上げた (図1).

本装置は, 反応部と検出部の二つの部分で構成される. 反応部では, 温度制御した基板上で触媒反応を一定の圧力下で継続的に進められる. 基板温度は, 試料取り付け部に加熱機構を備えた冷凍機 (DE-102B-600 UHV-type, Advanced Research Systems) を用いて 50–750 K の範囲で制御できる. その基板温度はシリコンダイオード温度センサーと熱電対で測定した. また, ガス圧は, 水素 (99.9999%), 重水素 (99.999%), 一酸化炭素 (99.95%) のガスラインそれぞれにマスフローコントローラー (model 5100; 5100SR, Kofloc) を取り付けガス流量を制御した. 実験中の全圧はガス種に依存しない測定が可能な隔膜真空計 (ceramic capacitance gauge, CMR 365,

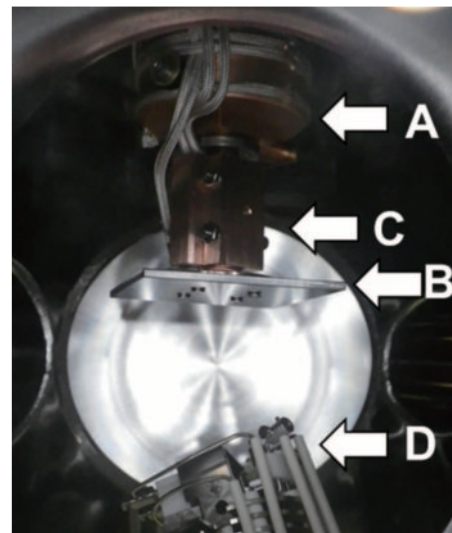


図2: 冷凍機の先端に基板を取り付けた様子. 冷凍機本体(A)と基板(B)の間には加熱機構(C)が備わっている. 下方に見られるのは四重極型質量分析計 (M-400QA-MG, Canon ANELVA Co.) のヘッド部分である(D). 触媒反応実験後に, 基板上の分子を昇温脱離させることで, 基板から放出される分子を検出できる.

Pfeiffer Vacuum GmbH; ceramic capacitance manometer, CCMT-10D, ULVAC Inc.; Compact FullRange™ Gauge, PKR 251, Pfeiffer) を用いた. ここで, 冷凍機の振動が隔膜真空計に伝わるのを防ぐために, 真空計と検出部をフレキシブルチューブを介して接続するとともに, 真空装置とは別の架台に固定した. 冷凍機の先端に基板を取り付けた様子を図2に示す. 基板直下には, 質量数 400 までの分子質量を測定可能な四重極型質量分析計 (Q-MS; M-400QA-MG, CANON ANELVA Co.) を配置し, 基板上に生成した分子を, 反応実験後に昇温脱離させることで同定を試みた. さらに, 基板上に存在する分子は, 真空チェンバーの外からフーリエ変換型赤外分光高度計 (FT-IR) を用いて (Spectrum 400,

PerkinElmer Co., Ltd.; Mercury Cadmium Telluride 検出器 P2748-40, Hamamatsu Co.) 反射吸収赤外線スペクトルを $650\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$ の波長範囲でその場測定することで同定を試みた。

検出部は、ターボ分子ポンプ (320 L s^{-1} ; TMP-303M, Shimadzu Co.) とオイルフリーのスクロールポンプ (252 L min^{-1} ; nXDS15i, Edwards) で常に真空排気を続けた。検出部の全圧はクリスタリオンゲージ (M-336MX, Canon ANELVA Co.) で測定した。実験中、反応部と検出部はオリフィス (直径 0.1 mm , 長さ 1 mm) を通して繋がっており、質量数 200 まで測定できる Q-MS (M-201QA-TDM, Canon ANELVA Co.) をオリフィスの正面に配置することで、反応部で生成した揮発性の分子を検出部で逐次測定した。

実験前に反応部と検出部をつなぐゲートバルブを開けた状態で真空排気すると、それぞれ $2 \times 10^{-6}\text{ Pa}$ と $1 \times 10^{-6}\text{ Pa}$ になる。基板温度を設定した後に、ゲートバルブを閉めて水素 (又は重水素) と一酸化炭素ガスを流すと、反応部の全圧は $10^1\text{--}10^3\text{ Pa}$ まで徐々に増加し、それに伴って検出部の全圧も 10^{-4} Pa 代まで上昇する。典型的な実験条件は、 $\text{CO}:\text{D}_2(\text{H}_2)=1:2$, 全圧 $\sim 700\text{ Pa}$, 基

板温度 $50\text{--}750\text{ K}$ で、反応時間は 24 h である。

水素と一酸化炭素ガスを流して FT 反応と水性ガスシフト反応の二つが起こる時に検出が期待される Q-MS シグナルと対応する分子種、シグナル強度を表 1 に示す。検出したい主要な分子量のほとんどすべてにバックグラウンドの水や空気によるシグナルが影響することが分かる。低温低圧実験における分子の生成効率は低いことが予想されるため、水素に替えて重水素を用いた実験も行った。その際に期待される Q-MS シグナルと対応する分子種、シグナル強度を表 2 に示す。分子量 18 以下のシグナルはバックグラウンドの水などの影響で絶対値を得るのは難しいが、メタンと水の生成を決定付けるために最も重要な分子量 20 の検出は容易になる。

3. 実験基板

基板は、参照データを得るための金、地球型惑星の主な材料の一つであり、宇宙に豊富に存在している非晶質マグネシウムケイ酸塩、同じく宇宙に豊富に存在していて触媒反応効率も高いと予想される鉄、鉄と共存しており、鉄と同様に触媒反応効率が高いと予想されるニッケ

表 1: FT 反応で H_2O と CH_4 が生成する際の Q-mass シグナルに対応する分子種とシグナル相対強度

分子量	対応する生成分子	クラッキングパターンのシグナル相対強度*	その他の候補
18	H_2O	100	Background H_2O
17	HO	21	HO of background H_2O
16	CH_4	100	O of background O_2 O of flowing CO gas
15	CH_3	86	
14	CH_2	17	N of background N_2
13	CH	9	
12	C	3	C of flowing CO gas

*分子量 17 と 15-12 のシグナル強度は、それぞれ 18 と 16 のシグナル強度を 100 とした時の相対値。

表 2: FT 反応で D_2O と CD_4 が生成した際の Q-mass シグナルに対応する分子種とシグナル相対強度

分子量	対応する生成分子	クラッキングパターンのシグナル相対強度*	その他の候補
20	D_2O	100	Forming CD_4
18	DO	21	Background H_2O
20	CD_4	100	Forming D_2O
18	CD_3	86	DO of forming D_2O Background H_2O
16	CD_2	17	O of background O_2
14	CD	9	N of background N_2
12	C	3	C of flowing CO gas

*DO のシグナル強度は、 D_2O のシグナル強度を 100 とした時の相対値。下 4 列の質量数 18-12 のシグナル強度は、 CD_4 のシグナル強度を 100 とした時の相対値。

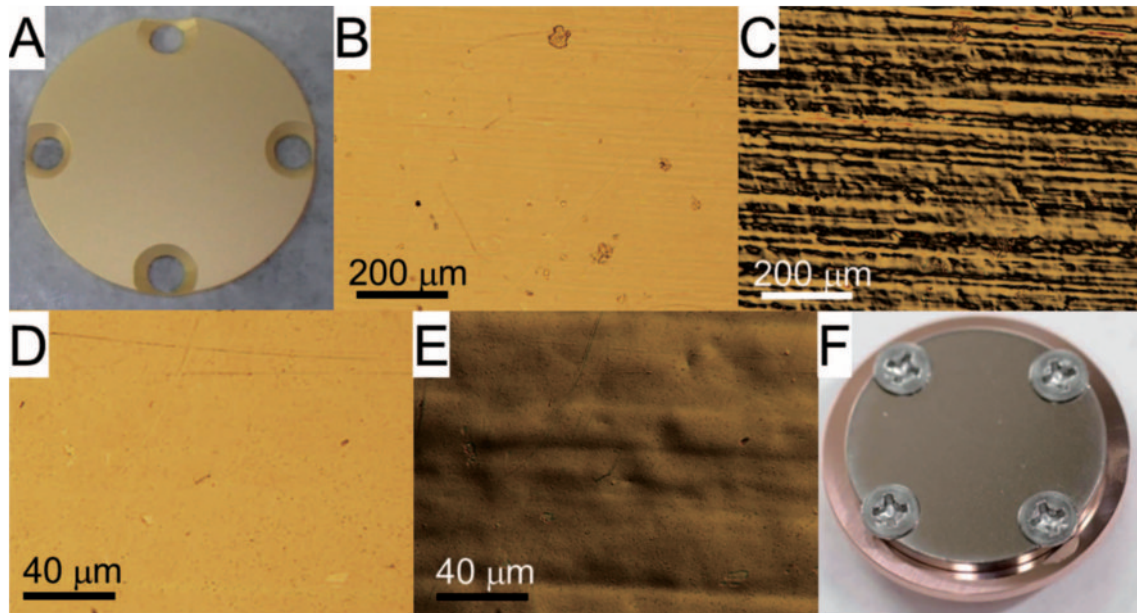


図3：参照基板として用いた金基板の光学写真。A：無酸素銅に中間層としてニッケル膜を成形し、その上に金をメッキした、実験に供する前の金基板。B、D：金基板の光学顕微鏡の反射像。C、E：それぞれB、Dに対応する微分干渉像。表面の凹凸が強調されている。D、E：それぞれB、Cの拡大像。低倍率では細かな筋の間に多数の隙間（深い谷）があるように見えるが、拡大像では、波打つように表面積が増加していることが見て取れる。F：実験後に取り出した金基板の光学写真。黄銅色が薄れ、白銅色に呈していることが分かる。

ルに加え、鉄ニッケル合金2種類（ニッケル含有量1%と10%）を用いた。基板を最初の実験装置に取り付けた際には、真空排気後に水素ガスを全圧 ~ 1000 Paで保つようにフローしながら ~ 800 Kで5時間、表面の加熱洗浄を行った後に使用した。それぞれの基板の詳細を以下に記す。

3.1. 金基板

冷凍機にネジ止めするための直径3.2 mmの皿ネジ用の貫通穴を4つ準備した直径25 mm、厚み2 mmの無酸素銅にニッケルを中間層として形成し、その上に $\sim 1 \mu\text{m}$ 程度の金メッキを施した基板（Kodama Inc.）をリファレンス用に準備した（図3A）。この基板表面を光学顕微鏡観察した所、凹凸が強調される微分干渉像において無数の筋が見られた（図3B-E）。これは、基板直径から単純な計算で求められる表面積よりも広い基板が実験に供されることを意味する。走査型電子顕微鏡観察の結果、100-数100 nmサイズの粒子の集合体も見られた。

3.2. 非晶質マグネシウム珪酸塩基板

金基板のメッキが $\sim 1 \mu\text{m}$ 程度と薄い場合、中間層のニッケルと合金を作ることが分かった。そのため、金の厚みを $\sim 10 \mu\text{m}$ に増加させて、合金化がおこらないことを確認した金基板を用意した。その上に、 Mg_2SiO_4 の焼結体（多少の Al_2O_3 を含む）をターゲットに用いて高周

波プラズマ法で厚み300 nmの非晶質マグネシウムケイ酸塩を成膜した（図4A）。走査型電子顕微鏡観察の結果、成膜前の金メッキ表面に見られるのと同様のサイズの凹凸が存在し、成膜した非晶質マグネシウム珪酸塩基板表面は金表面のモルフォロジーを反映していた。

3.3. 鉄およびニッケル基板

金基板と同様の貫通穴を準備した直径25 mmのサファイア基板（図4B）の上に、鉄を高周波スパッタリングで60-70 nm蒸着した基板（図4C）と、鉄板から切り出した基板（図4D）の2種類の鉄基板を用意した。前者は、成膜後に赤茶色に呈しているのが見られ、鉄は酸化していたと考えられる。

鉄板の表面も空気に晒されると薄い酸化膜層が形成する。触媒反応は基板の表面で起こるため、清浄表面を用いることが望ましい。そこで、酸化を防ぐために油に浸かった状態で納品された鉄基板（ $2.0 \times 100 \times 100$ mm、純度99.99%、ニラコ製）を、そのままの状態ですべてに切断して、 $2.0 \times 47 \times 47$ mmの板にし、冷凍機に取り付けるために、 $\phi 3$ mmの通し穴を4つあけた（図4D）。実験時には、窒素ガス中でアセトンとエタノールで洗浄した後に、そのまま空気に晒すことなく冷凍機に取り付けた。

3.4. 鉄ニッケル合金基板

金基板と同様に冷凍機にネジ止めするための直径3.2

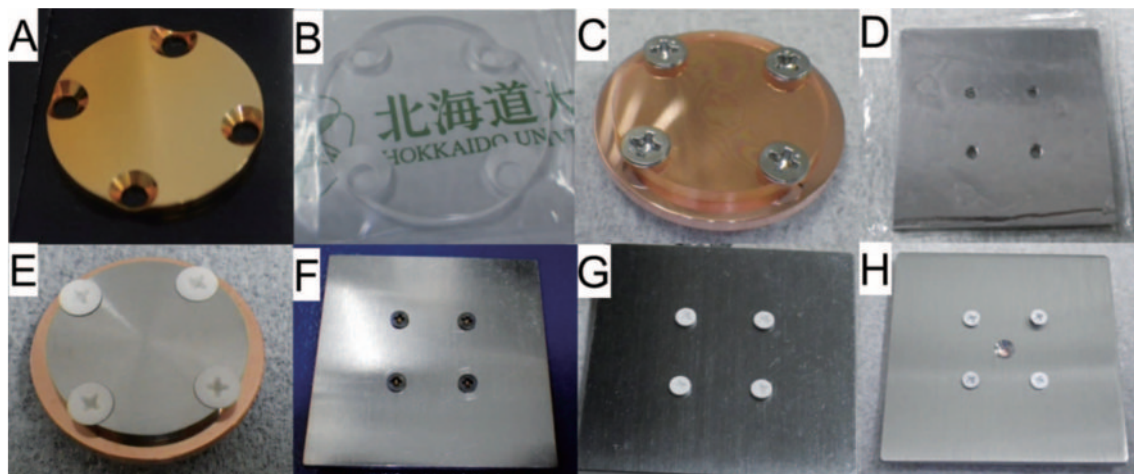


図4：実験に用いた基板の光学写真．A：金基板に Mg_2SiO_4 焼結体（不純物として Al_2O_3 を含む）をターゲットとして高周波スパッタリング法で非晶質マグネシウムケイ酸塩を ~ 300 nm 蒸着した基板（Au/Cu-25 (OU05)）．B：サファイア基板．C：Bのサファイア基板上に鉄を60 nm スパッタ蒸着した基板．冷凍機先端のヒーターに取り付けるための無酸素銅製の治具にSUSネジで取り付けられている．D：装置に取り付ける前の油中に保管されている鉄基板．E：鉄ニッケル合金．F：実験後に取り出した鉄基板．基板の角付近とネジの頭に黒い堆積物が見られる．G：鉄基板の固定にアルミナネジを使用した様子．H：アルミナネジを用いて固定したニッケル基板．

mm の皿ネジ用の貫通穴を4つ準備した直径25 mm、厚み2 mmの鉄ニッケル合金製の基板を、ニッケル含有量1%と10%の2種類用意した（図4E: 99.99%; Rare Metallic Co. Ltd.）.

4 実験結果と考察

4.1. 水素 (H_2) ガスを用いた低温低圧実験

4.1.1 金基板

リファレンスとなる金を基板に用いて、低温（100–300 K）、低圧（全圧 $\sim 10^4$ Pa）で実験を進めた．基板温度 100

Kで行った実験で取得したQ-MSのスペクトルを図5に示す． ~ 250 秒で CO ガスを $0.06 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 導入した後に、 ~ 2700 秒で H_2 を $\sim 2.0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 導入した．それぞれの秒時においてQ-MSのシグナル強度の増加が見られた．反応部と検出部の全圧は、それぞれ 5×10^4 Paと 5×10^{-4} Paまで徐々に増加した． H_2 を導入するとすぐに、炭化水素の生成を示唆する質量数27, 28, 29に顕著な増加が見られた．例えば、質量数29の増加量はシグナル強度にして $\sim 1 \times 10^{-10}$ であり、対応する分子として CHO が考えられる．これはホルムアルデヒド（ CH_2O ）やメタノール（ CH_3OH ）などの親分子の解離生

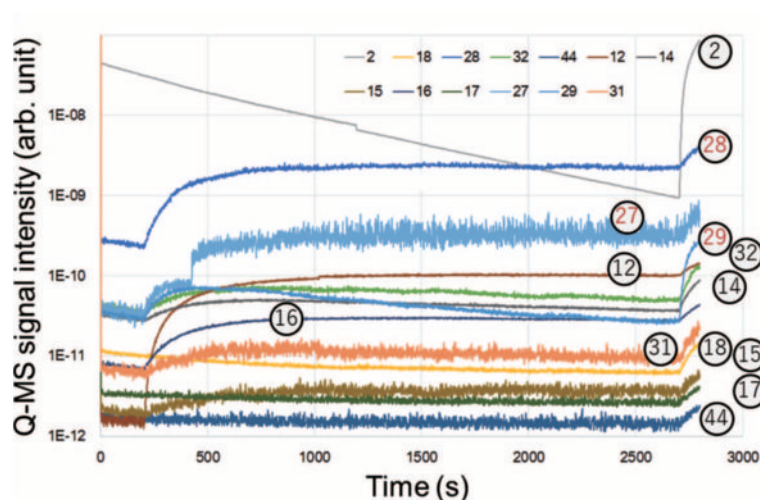


図5：金（金ニッケル合金）基板を用いて、100 K、 5×10^4 Pa中で測定したQ-MSスペクトル．250秒で CO ガスを $0.06 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 導入し、2700秒で H_2 を $\sim 2.0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 導入した．それぞれの秒時においてシグナル強度の増加が見られる．反応部と検出部の全圧はそれぞれ 5×10^4 Paと 5×10^{-4} Paで定常状態になった．丸で示した数値は質量数．

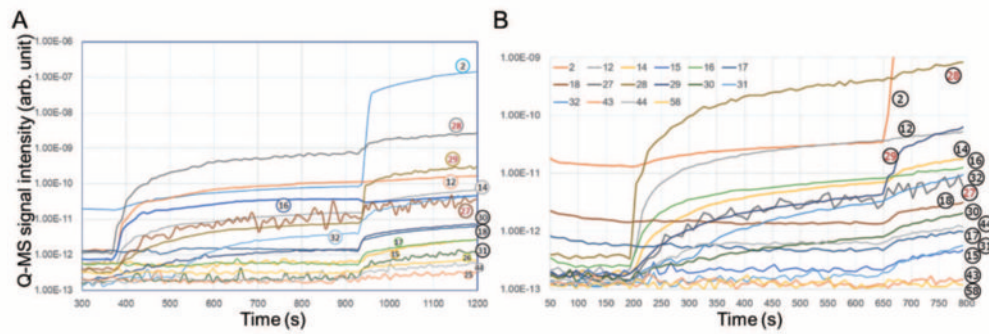


図6：非晶質マグネシウムケイ酸塩基板を用いた実験の Q-MS スペクトル。A：基板温度 180 K の結果。～370 秒で CO ガスを $\sim 0.06 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 導入し、～930 秒で H_2 を $\sim 2.0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 導入した。それぞれの秒時においてシグナル強度の増加が見られる。反応部と検出部の全圧はそれぞれ $4 \times 10^1 \text{ Pa}$ と $4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで上昇した。B：基板温度 300 K の結果。～200 秒で CO ガスを $\sim 0.06 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 導入し、～650 秒で H_2 を $\sim 2.0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 導入した。それぞれの秒時においてシグナル強度の増加が見られる。反応部と検出部の全圧はそれぞれ $2 \times 10^1 \text{ Pa}$ と $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで上昇した。全圧の違いは、 H_2 の流量を下限値付近で制御していることが原因で、 H_2 の供給量が異なるためであると考えられる。丸で示した数値は質量数。

成物である可能性が高い。しかし、Q-MS スペクトル、FT-IR とも検出感度の問題で親分子の同定には至らなかった。

実験後に金基板をはずすと、元の黄金色は薄れ、白銀色に近くなっていた（図 3F）。これは、800 K で加熱洗浄を行った際にニッケルと金の拡散により合金が形成したためであると考えられる。実際、金基板のメッキの厚みを $\sim 1 \mu\text{m}$ から $\sim 10 \mu\text{m}$ に増加させたところ、合金化は見られず、上記のシグナル強度の顕著な増加もおこらなかった。

4.1.2. 非晶質マグネシウム珪酸塩基板

星間空間で最も存在度の高い物質の一つで、地球型惑星の主原料である非晶質マグネシウムケイ酸塩を基板に用いて実験を行った。基板温度 100–300 K、 H_2 と CO の混合雰囲気、 $1\text{--}10^2 \text{ Pa}$ の条件下で実験を行った。基板温度 180 K と 300 K で実験した際の Q-MS スペクトルを図 6A と B にそれぞれ示す。基板温度にかかわらず、 H_2 を流し始めるとすぐに質量数 29 の顕著な増加が見られた。その増加量は 180 K と 300 K でそれぞれ $\sim 1 \times 10^{-10}$ と $\sim 0.5 \times 10^{-10}$ で、低温の 180 K の方が 2 倍大きな増加を示した。しかし、実験中の全圧も同様に、それぞれ $4 \times 10^1 \text{ Pa}$ と $2 \times 10^1 \text{ Pa}$ で、180 K の方が 2 倍大きな値であるため、触媒反応効率は、検出限界以下で温度依存性を持たないと考えられる。全圧の違いは、 H_2 の流量を下限値付近で制御しているため、 H_2 の流量が異なった結果であると考えられる。以上のことから、Q-MS シグナル強度の増加は、基板上での触媒反応による分子の生成ではなく、バックグラウンドの変化が主な原因である

と言える。

一方、180 K では、 H_2 を流し始めた時に、質量数 29 の増加に合わせて質量数 16 の減少が見られた（図 6A）。質量数 16 の主な起源は、流している CO ガスが検出時に解離した酸素である。つまり、質量数 16 のシグナル強度の低下は、CO の分圧の低下を意味する。同時に見られる質量数 29 の顕著な増加は、 H_2 と CO が反応して生成した分子の解離生成物である CHO が増加したと考えられる。この結果は、非晶質マグネシウムケイ酸塩上では、180 K の低温環境下においても触媒反応が起こることを示している。

4.1.3. 鉄基板

宇宙に豊富に存在し、かつ、高い触媒効率が期待される鉄基板を用いて実験を行った。サファイア上に成膜した鉄（鉄酸化物）基板を用いて、基板温度 180 K、CO ガスを $0.06 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 、 H_2 を $\sim 2.0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 導入し、検出部で Q-MS スペクトルを測定した（図 7A）。CO と H_2 ガスを導入した際には、それぞれの秒時において多くの質量数でシグナル強度の増加が見られた。一方、非晶質マグネシウムケイ酸塩基板を用いた実験と同様に、CHO 分子に対応する質量数 29 のシグナル強度の増加と同時に、質量数 16 のシグナル強度の低下が見られた。これは、 H_2 と CO が基板上で反応してホルムアルデヒド (CH_2O) やメタノール (CH_3OH) などが生成した可能性を示している。しかし、ここでも検出感度の問題で、Q-MS だけではこれらの分子の生成を確認できなかった。

両分子とも脱離温度は約 190 K であるため、180 K で実験を行った後に昇温脱離を行い、基板直下の Q-MS で

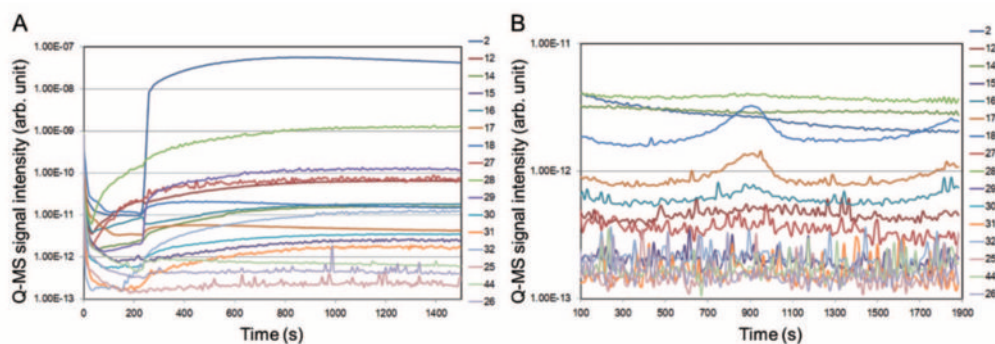


図7：サファイア基板上に鉄を 60-70 nm 蒸着した基板を用いて、180 K、 4×10^1 Pa 中で実験した結果。A：Q-MS スペクトル。～10 秒で CO ガスを $0.06 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 導入し、～210 秒で H_2 を $\sim 2.0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 導入した。それぞれの秒時においてシグナル強度の増加が見られる。反応部と検出部の全圧はそれぞれ 4×10^1 Pa と 4×10^{-4} Pa で定常状態になった。B：実験後に真空中に引いた後に、180 K から 300 K まで 4 K/min で昇温脱離させたときに、基板直下の Q-MS で検出した質量数の強度変化。

生成分子の検出を試みた (図 7B)。4 K/min で 180 K から 300 K まで徐々に昇温したが、検出されたのは水に起因する質量数 16, 17, 18 のシグナル強度の増加だけであった。基板の反射赤外吸収スペクトルでも、ホルムアルデヒドやメタノールに対応するピークは見られなかったことから、これらの分子は生成していたとしても、非常に微量であると考えられる。

4.2. 重水素 (D_2) ガスを用いた高温高圧実験

低温低圧の実験では、どの基板においても触媒反応によって新たに生成する分子はごくわずかで、検出限界近傍であった。また、真空装置のバックグラウンドとして存在している水素が、流量計で制御している水素分圧に対して、無視できない可能性や、バックグラウンドの H_2O や酸素の影響により、反応でわずかに生成する H_2O や質量数 16 の CH_4 のシグナルが埋もれてしまっている可能性があった。そこで、比較的高温、高圧の条件で積極的に FT 反応を促進し、水素の代わりに重水素を用いることで、生成する有機分子の検出がどの程度可能なかを調べた。

重水素を用いる場合、式 (1) に示す FT 反応が起こると、まず CD_4 と D_2O が生成する。両者の質量数は共に 20 であるため、両者の生成量を個別に直接決めることはできないが、質量分析計でシグナルを検出することは容易になる。ここで、重水素の流量を水素の流量よりも微調節できる流量計を導入し、 D_2 を $0.1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 、CO を $0.06 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ で制御して実験を行った。

4.2.1. 鉄基板

高い触媒効果が期待される鉄製の基板 (厚さ 2.0 mm, 47 mm 角) を用意し (図 4D), 100-750 K, 10^2 Pa という

幅広い温度範囲と高い圧力で実験を行った。その結果、質量数 20 に顕著なシグナルが得られた。質量数 20 の Q-MS のシグナル強度の温度依存性を図 8A に示す。500-750 K の温度範囲で、シグナル強度に温度依存性が見られた。100-400 K においては、重水素メタン、または重水の生成は確認できなかった。

一連の実験を終えた後に基板を取り出したところ、黒い煤のような生成物の堆積が見られた (図 4F)。特に基板の四隅で顕著であった。これは、炭素質物質の生成を示唆している。式 (1), (2) の触媒反応の他に、式 (3) に示す Boudouard 反応が知られており、この反応により一酸化炭素から二酸化炭素と固体の炭素が生成する。



そこで、二酸化炭素に対応する質量数 44 に着目した所、図 8B に示すように時間経過とともに、強度が大きくなる結果が得られた。確かに Boudouard 反応が起こり CO_2 が生成したと考えられる。また、300-750 K の温度範囲で、シグナル強度に温度依存性が見られた。100-200 K においては、実験時間内にシグナルの増加は確認できなかった。

黒ずみは、基板に加えて SUS ネジの上でも見られ、より顕著であった。これは、SUS 基板の上では、鉄基板よりも Boudouard 反応が進むことを示唆している。走査型電子顕微鏡で観察した所、確かに SUS ネジの表面に炭素質物質の形成が確認できた。

4.2.2. 鉄、ニッケル基板：バックグラウンドシグナルの比較

SUS ネジの上に炭素の堆積物が見られたことから、ネジをアルミナに替えて実験を行った (図 4G)。最も反応

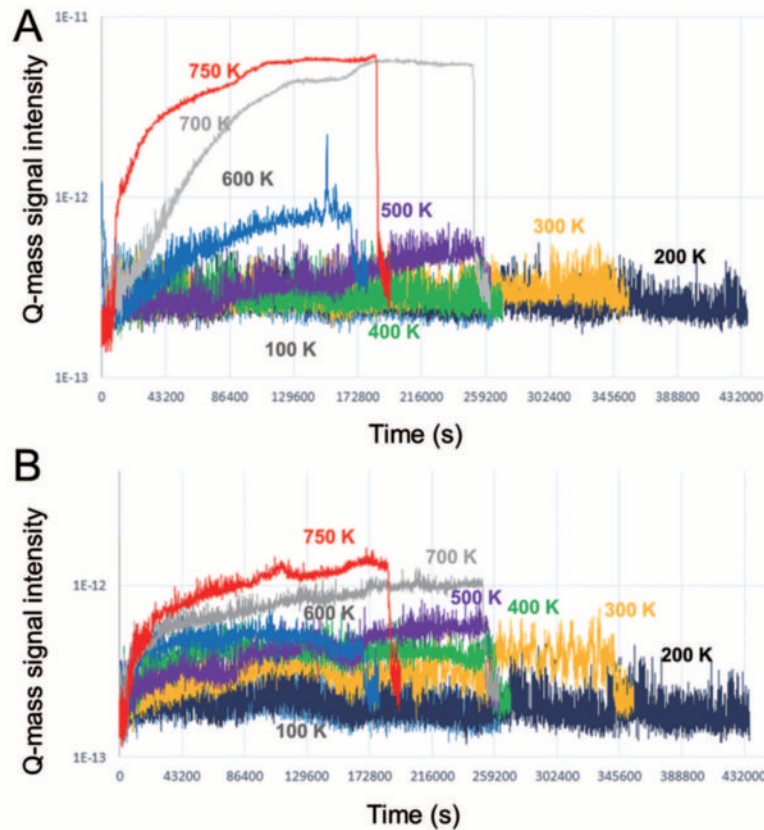


図8：鉄基板を用いて、重水素と一酸化炭素の混合ガス 5×10^1 Pa 中で測定した Q-MS スペクトルの質量数 20 (A) と 44 (B) のシグナル強度の温度依存性。反応部と検出部の全圧はそれぞれ 5×10^1 Pa と 5×10^{-4} Pa まで上昇し、 D_2 ガスを $0.1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 、CO ガス $0.06 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ を導入することで圧力を保った。

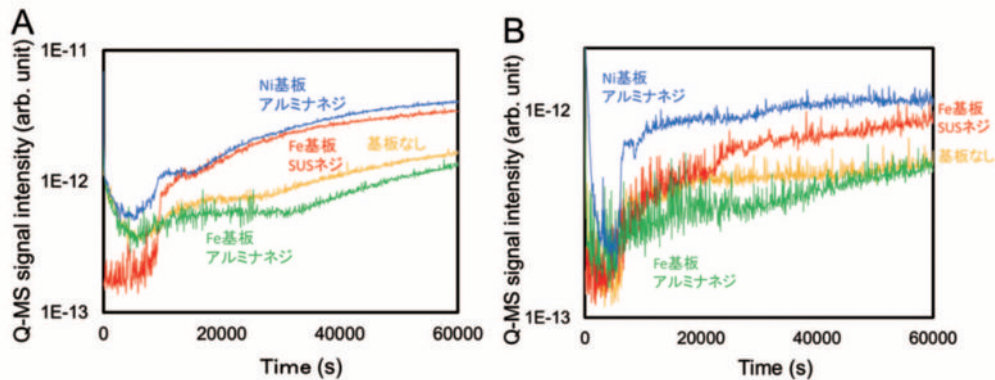


図9：鉄基板（図4G）とニッケル基板（図4H）を基板温度 750 K、重水素と一酸化炭素の混合ガス $\sim 10^2$ Pa、ガス流量 D_2 $0.1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ 、CO $0.06 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ の条件で実験した際の、質量数 20 (A) および 44 (B) のシグナル強度の時間変化。青：ニッケル基板をアルミナネジで固定、赤：鉄基板を SUS ネジで固定、緑：鉄基板をアルミナネジで固定、黄：基板なし、の各基板条件における結果。

効率の高い、基板温度 750 K において、SUS ネジを用いた鉄基板の結果と、アルミナネジを用いた鉄基板とニッケル基板を用いた Q-MS スペクトルの質量数 20 と 44 のシグナル強度をバックグラウンドのシグナル強度と比較した（図9）。その結果、両質量数に対応するシグナル強度は、アルミナネジを用いた鉄基板と、バックグラウンドとの間で有意な差は見られなかった。ここで、バ

ックグラウンドは、基板と基板を取り付ける銅製の治具を外した状態で行った実験である。また、ニッケル基板はアルミナネジを用いても、質量数 20 と 44 共に SUS ネジと同等以上のシグナルの増加が見られた。それでも、ニッケルと SUS ネジの表面積の違いを考えると、ニッケルよりも SUS の方が触媒効果が高いことが示唆される。また、鉄よりもニッケルの方が触媒効果は大きいと

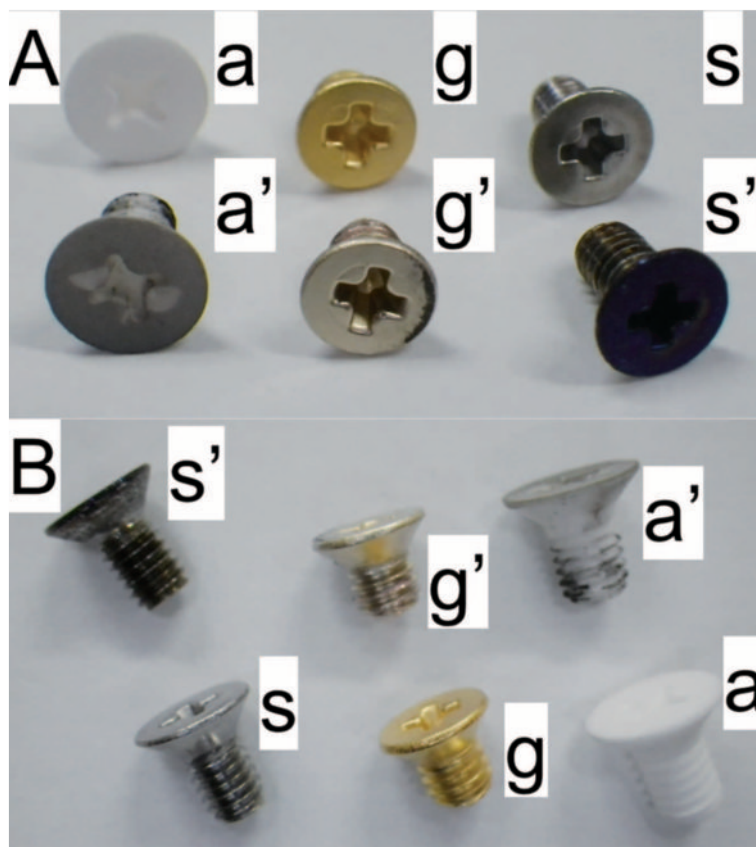


図 10: 一連の実験終了後に回収した基板を止めていたネジの頭 (A) と側面 (B) の写真. 「'」は実験後のネジを示す. a, g, s はそれぞれアルミナ, 金, SUS ネジ.

結論付けられる.

SUS ネジの触媒効率が高いという事実は, 原始太陽系星雲内で共存していた鉄とニッケルの合金の触媒効率が, 純粋な鉄やニッケルよりも高かったと想像できる. そこで, 図 4E に示す鉄ニッケル合金を用いて同様の実験を行ったところ, 予想に反して, ニッケル含有量が 1% や 10% の合金では, ニッケルのようなシグナル強度の増加は見られず, 鉄に近い結果となった.

5. 隙間における触媒反応

実験終了後に基板を回収すると, その表面以上にネジの頭や側面に炭素質物質の生成による黒ずみが確認された. 一連の実験を行った後の SUS ネジ, アルミナネジ, SUS に金メッキを施したネジの写真を図 10 に示す. 金ネジでは, 合金化による色の変化が見られる. 実験結果から触媒効率が低いと考えられたアルミナネジにおいても炭素の生成が見られる. 特にネジの側面にも多くの黒い堆積物が見られる. これは, 基板表面での触媒反応よりも原子や分子の滞在時間が長くなる隙間の方が触媒反応効率を高めるのに重要であることを示唆している. 同

様の現象は, 過去のナノ粒子を用いた触媒反応実験でも見られている (Kimura et al., 2011). この過去の実験では, 水素, 一酸化炭素, 窒素を用いた反応実験後に試料を透過型電子顕微鏡で観察した所, 炭素質物質の中に粒子が埋め込まれている様子が観察された. 触媒反応では, 表面での滞在時間が重要であると考えられる. これは, 低温環境では原子や分子の脱離が抑えられて, 高温よりも反応効率が高まる可能性や, 低圧環境下でも隙間が存在することで反応が進むことを示唆している. 原始太陽系星雲中においては, ダストがどの程度アグリゲイトになっているかということが, 有機分子や炭素質物質の形成により重要な役割を果たしていることが考えられる.

6. まとめ

水素 (重水素) と一酸化炭素ガスを流しながら温度を制御した基板上で触媒反応実験を行った所, FT 反応によるメタンと水の生成と, Boudouard 反応による二酸化炭素と炭素質物質の生成が確認できた. 非晶質マグネシウムケイ酸塩と鉄基板を用いた実験では, 180 K の低温

環境下でも CO ガスが消費されたことから、比較的低温の原始太陽系星雲環境でも触媒反応が起こり得ることが分かった。また、触媒反応効率 Fe よりも Ni の方が大きく、それよりも SUS の方が大きいことが分かった。さらに、鉄基板を用いた実験では、基板温度が 300 K 以上の時に Boudouard 反応が起こり、固体の炭素が生成することが分かった。一連の実験を通して、ガス分子の滞在時間が長くなる隙間の存在が反応効率を高める示唆が得られた。

謝辞

本研究は文部科学省科学研究費、新学術領域研究「宇宙における分子進化：星間雲から原始惑星系へ」25108001、「原始惑星系における有機物生成とその進化」25108003 の助成を受けたものです。非晶質マグネシウムケイ酸塩基板は、岡山大学惑星物質研究センターにおいて作製しました。

参考文献

- Anderson, R. B. (1984) *The Fischer-Tropsch Synthesis*. Academic Press, Orlando.
- Anderson, R. B., B. Seligman, J. F. Shultz, R. Kelly and M. A. Elliott (1952) Fischer-Tropsch synthesis. Some important variables of the synthesis on iron catalyst. *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 391-397.
- Beitel, G. A., C. P. M. de Groot, H. Oosterbeek and J. H. Wilson (1997) A Combined in-situ PM-RAIRS and Kinetic Study of Single-Crystal Cobalt Catalysts under Synthesis Gas at Pressures up to 300 mbar. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 4035-4043.
- Bernstein, M. P., J. P. Dworkin, S. A. Sandford, G. W. Cooper and L. J. Allamandola (2002) Racemic amino acids from the ultraviolet photolysis of interstellar ice analogues. *Nature*, **416**, 401-403.
- Chaumette, P., Ph. Courty, A. Kiennemann and B. Ernst (1995) Higher alcohol and paraffin synthesis on cobalt based catalysts: Comparison of mechanistic aspects. *Top Catal.*, **2**, 117-126.
- van Dijk, H. A. J. (2001) *The Fischer-Tropsch Synthesis: A Mechanistic Study Using Transient Isotopic Tracing*. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven.
- Flory, P. J. (1936) Molecular size distribution in linear condensation polymers. *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1877-1885.
- Friedel, R. A. and R. B. Anderson (1950) Composition of synthetic liquid fuels. I. Product distribution and analysis of C₅-C₈ paraffin isomers from cobalt catalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1212-1215.
- Geerlings, I. J. C., M. C. Zonnevylle and C. P. M. De Groot (1990) The Fischer-Tropsch reaction on a cobalt (0001) single crystal. *Catal. Lett.*, **5**, 309-314.
- Hama, T. and N. Watanabe (2013) Surface Processes on Interstellar Amorphous Solid Water: Adsorption, Diffusion, Tunneling Reactions, and Nuclear-Spin Conversion. *Chem. Rev.*, **113**, 8783-8839.
- Hill, H. G. G. M. and J. A. Nuth (2003) The Catalytic Potential of Cosmic Dust: Implications for Prebiotic Chemistry in the Solar Nebula and Other Protoplanetary Systems. *Astrobiology*, **3**, 291-304.
- Kimura, Y., N. A. Nuth III, A. M. Johnson, K. D. Farmer, K. P. Roberts and S. R. Hussaini (2011) Synthesis of stacked-cup carbon nanotubes in a metal free low temperature system. *Nanosci. Nanotechnol. Lett.*, **3**, 4-10.
- van der Laan, G. P. and A. A. C. M. Beenacker (1999) Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: A Literature Review. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **41**, 255-318.
- de Marcellus, P., C. Meinert, I. Myrgorodska, L. Nahon, T. Buhse, L. L. S. d'Hendecourt and U. J. Meierhenrich (2015) Aldehydes and sugars from evolved precometary ice analogs: Importance of ices in astrochemical and prebiotic evolution. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **112**, 965-970.
- Meinert, C., I. Myrgorodska, P. de Marcellus, T. Buhse, L. Nahon, S. V. Hoffmann, L. L. S. d'Hendecourt and U. J. Meierhenrich, (2016) Ribose and related sugars from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogs. *Science*, **352**, 208-212.
- Muñoz Caro, G. M., U. J. Meierhenrich, W. A. Schutte, B. Barbier, A. Arcones Segovia, H. Rosenbauer, W. H.-P. Thiemann, A. Brack and J. M. Greenberg (2002) Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues. *Nature*, **416**, 403-406.
- Navarro, V., M. A. van Spronsen and J. W. M. Frenken (2016) In situ observation of self-assembled hydrocarbon Fischer-Tropsch products on a cobalt catalyst. *Nature Chem.*, **8**, 929-934.
- Nuth, J. A., Y. Kimura, C. Lucas, F. Ferguson and N. M. Johnson (2010) The formation of graphite whiskers in the primitive solar nebula. *Astrophys. J. Lett.*, **710**, 98-101.
- Oba, Y., Y. Takano, H. Naraoka, N. Watanabe and A. Kouchi (2019) Nucleobase synthesis in interstellar ices. *Nature Commun.*, **10**, 4413.
- Oosterbeek, H. (2007) Bridging the pressure and material gap in heterogeneous catalysis: cobalt Fischer-Tropsch catalysts from surface science to industrial application. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **27**, 3570-3576.
- Schulz, G. V. (1935) Über die beziehung zwischen reaktionsgeschwindigkeit und zusammensetzung des reaktionsproduktes bei macropolymerisationsvorgangen. *Z. Phys. Chem.*, **30B**, 379-398.
- Schulz, H. (2003) Major and minor reactions in Fischer-Tropsch synthesis on cobalt catalysts. *Top. Catal.*, **26**, 1-4.

de Smit, E. and B. M. Weckhuysen (2008) The renaissance of iron-based Fischer-Tropsch synthesis: on the multifaceted catalyst deactivation behavior. *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 2758-2781.

Watanabe, N. and A. Kouchi (2008) Ice surface reactions: A key to chemical evolution in space. *Prog. Surf. Sci.*, **83**, 439-489.